

Bm

**AROMATIC NONLINEAR OPTICAL MATERIAL**

Patent Number: JP3230127  
Publication date: 1991-10-14  
Inventor(s): TAKEYA YUTAKA  
Applicant(s):: TEIJIN LTD  
Requested Patent: ☐ JP3230127  
Application Number: JP19900024442 19900205  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02F1/35 ; C07C255/41  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain an optical material having high secondary nonlinear optical characteristics by using a crystalline compd. made of a solid soln. of p- nitroaniline in carboxylic acid.

**CONSTITUTION:** A nonlinear optical material is formed with a compd. made of a solid soln. of p-nitroaniline in carboxylic acid represented by formula I, wherein n is 0, 1 or 2, Ar is 5-14C arom. group, each of X and Y is functional group selected among ether represented by R1-O, amino represented by -N(R2)R3, thio-ether represented by -SR4, cyano, nitro, ester represented by -COOR5 or -COCR6, amido represented by -CON(R7)R8 or -N(R9)COR10 and hydrocarbon represented by R11 and each of R1-R11 is H or 1-8C hydrocarbon.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3230127号  
(P3230127)

(45) 発行日 平成13年11月19日 (2001. 11. 19)

(24) 登録日 平成13年 9 月14日 (2001. 9. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	
B 2 3 K 20/00	3 1 0	B 2 3 K 20/00	3 1 0 L
B 2 2 F 7/00		B 2 2 F 7/00	B
C 2 2 C 29/08		C 2 2 C 29/08	
38/00	3 0 1	38/00	3 0 1 Z
38/18		38/18	

請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-151503	(73) 特許権者	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成6年6月9日 (1994. 6. 9)	(72) 発明者	岩田 茂 新潟県新潟市小金町3-1 三菱マテリアル株式会社 新潟製作所内
(65) 公開番号	特開平7-332033	(72) 発明者	山田 正史 新潟県新潟市小金町3-1 三菱マテリアル株式会社 新潟製作所内
(43) 公開日	平成7年12月19日 (1995. 12. 19)	(74) 代理人	100076679 弁理士 富田 和夫 (外1名)
審査請求日	平成11年3月31日 (1999. 3. 31)	審査官	加藤 昌人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チップ材が高い接合強度を有する内燃機関タペット部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0. 13 ~ 0. 5%、 Si : 0. 15 ~ 0. 5%、

Mn 0. 3 ~ 1. 2%、 Cr : 0. 4 ~ 3. 5%、を有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有する低合金鋼製タペット本体のカム当接面側の頂面に、チップ材として、

Co : 20 ~ 30%、 Ni : 3 ~ 15%、  
(ただし、Co + Ni : 25 ~ 35%)、

P : 0. 1 ~ 1%、

Nb, V, Ti, Mo、およびTaの炭化物のうちの1種または2種以上: 0. 1 ~ 7%、

炭化タングステン: 残り、からなる配合組成の圧粉体を相焼結接合してなる、チップ材が高い接合度を有する

る内燃機関タペット部材。

【請求項2】 重量%、

C : 0. 13 ~ 0. 5%、 Si : 0. 15 ~ 0. 35%、

Mn : 0. 3 ~ 1. 2%、 Cr : 0. 4 ~ 3. 5%、を含有し、さらに、

Ni : 0. 4 ~ 4. 5%、 Mo : 0. 15 ~ 0. 7%、のうち1種または2種、を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有する低合金鋼製タペット本体のカム当接面側の頂面に、チップ材として、

Co : 20 ~ 30%、 Ni : 3 ~ 15%、  
(ただし、Co + Ni : 25 ~ 35%)、

P : 0. 1 ~ 1%、

Nb, V, Ti, Mo、およびTaの炭化物のうちの1種または2種以上: 0. 1 ~ 7%、

炭化タングステン：残り、からなる配合組成の圧粉体を液相焼結接合してなる、チップ材が高い接合強度を有する内燃機関タペット部材。

【請求項3】 重量%で、

C：0.13～0.5%、 Si：0.15～0.35%、

Mn：0.3～1.2%、 Cr：0.4～3.5%、を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有する低合金鋼製タペット本体のカム当接面側の頂面に、チップ材として、

Co：20～30%、 Ni：3～15%、  
(ただし、Co+Ni：25～35%)、

P：0.1～1%、

Nb、V、Ti、Mo、およびTaの炭化物のうちの1種または2種以上：0.1～7%、

Fe：0.1～3%、

炭化タングステン：残り、からなる配合組成の圧粉体を液相焼結接合してなる、チップ材が高い接合強度を有する内燃機関タペット部材。

【請求項4】 重量%で、

C：0.13～0.5%、 Si：0.15～0.35%、

Mn：0.3～1.2%、 Cr：0.4～3.5%、を含有し、さらに、

Ni：0.4～4.5%、 Mo：0.15～0.7%、のうちの1種または2種、を含有し、残りがFe

と不可避不純物からなる組成を有する低合金鋼製タペット本体のカム当接面側の頂面に、チップ材として、

Co：20～30%、 Ni：3～15%、  
(ただし、Co+Ni：25～35%)、

P：0.1～1%、

Nb、V、Ti、Mo、およびTaの炭化物のうちの1種または2種以上：0.1～7%、

Fe：0.1～3%、

炭化タングステン：残り、からなる配合組成の圧粉体を液相焼結接合してなる、チップ材が高い接合強度を有する内燃機関タペット部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、炭化タングステン（以下、WCで示す）基超硬合金で構成されたチップ材を、この液相焼結と同時に低合金鋼製タペット本体に、強固な接合強度で接合してなる内燃機関タペット部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、一般に、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関のタペット部材として、例えば特開昭62-182406号公報に記載され、かつ図1に概略縦断面図で例示されるように、通常冷間鍛造で成形加工され、かつ炭素鋼や合金鋼などで構成され

たタペット本体1のカム当接面側の頂面1aに、金属の炭化物、窒化物、およびほう化物のうちの1種以上とNiまたはNi合金で構成されたチップ材2を、この液相焼結と同時に接合してなるタペット部材が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年の内燃機関の高出力化および高性能化はめざましく、これに伴ない、この構造部材であるタペット部材はより一段と苛酷な条件下での使用を余儀なくされる傾向にあるが、上記の従来タペット部材においては、タペット本体とチップ材との接合強度が十分でないために、苛酷な使用条件下では、これら両者間に剥離が発生し易く、信頼性の点で問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、上記の従来タペット部材に着目し、これを構成するチップ材のタペット本体への接合強度の向上をはかるべく研究を行なった結果、タペット本体を、重量%で（以下、%は重量%を示す）、C：0.13～0.5%、 Si：0.15～0.35%、 Mn：0.3～1.2%、 Cr：0.4～3.5%、を含有し、さらに必要に応じて、Ni：0.4～4.5%、 Mo：0.15～0.7%、のうちの1種または2種、を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有する低合金鋼に特定すると共に、このカム当接面側の頂面に、焼結と同時に接合されるチップ材の焼結前の圧粉体の配合組成を、Co：20～30%、 Ni：3～15%、（ただし、Co+Ni：25～35%）、P：0.1～1%、Nb、V、Ti、Mo、およびTaの炭化物（以下、それぞれNbC、VC、TiC、Mo<sub>2</sub>C、およびTaCで示し、これらを総称して金属炭化物という）のうちの1種以上：0.1～7%、必要に応じてFe：0.1～3%、WC：残り、からなるものに特定すると、チップ材の焼結時に、タペット本体のSiとチップ材を構成するPの相互作用でタペット本体へのチップ材のぬれ性が著しく向上するようになると共に、チップ材の結合相を構成するCo+Ni中に固溶した金属炭化物の作用でチップ材のタペット本体への密着性が著しく向上し、この結果焼結後のチップ材は、タペット本体にきわめて強固に接合するようになり、かつ実質的にWC基超硬合金で構成されるようになることから、すぐれた耐摩耗性も具備するという研究結果を得たのである。

【0005】この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、C：0.13～0.5%、

Si：0.15～0.35%、Mn：0.3～1.2%、

Cr：0.4～3.5%、を含有し、さらに必要に応じて、Ni：0.4～4.5%、 Mo：0.15～0.7%、のうちの1種または2種、を含有

し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有する低合金鋼製タペット本体のカム当接面側の頂面に、チップ材として、Co: 20~30%、Ni: 3~15%、(ただし、Co+Ni: 25~35%)、P: 0.1~1%、金属炭化物のうちの1種または2種以上: 0.1~7%、必要に応じてFe: 0.1~3%、WC: 残り、からなる配合組成の圧粉体を液相焼結接合してなる、チップ材が高い接合強度を有する内燃機関タペット部材に特徴を有するものである。

【0006】 つぎに、この発明のタペット部材において、タペット本体の成分組成およびチップ材の配合組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

#### A. タペット本体の成分組成

##### (a) C

C成分には、素地に固溶して強度を向上させる作用があるが、その含有量が0.13%未満では所望の強度向上効果が得られず、一方その含有量が0.5%を越えると靱性が低下するようになることから、その含有量を0.13~0.5%と定めた。なお、望ましくは0.2~0.3%の含有がよい。

##### 【0007】 (b) Si

Si成分には、チップ材の焼結時に、チップ材中のPとの共存作用でチップ材とのぬれ性を向上させ、もってチップ材のタペット本体への密着性を向上させる作用があるが、その含有量が0.15%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が0.35%を越えると強度が低下するようになることから、その含有量を0.15~0.35%と定めた。望ましくは0.2~0.3%の含有がよい。

##### 【0008】 (c) Mn

Mn成分には、素地に固溶して靱性を向上させる作用があるが、その含有量が0.3%未満では所望の靱性向上効果が得られず、一方その含有量が1.2%を越えると強度が急激に低下するようになることから、その含有量を0.3~1.2%と定めた。望ましくは0.7~1%の含有がよい。

##### 【0009】 (d) Cr

Cr成分には、素地に固溶して耐熱性を向上させる作用があるが、その含有量が0.4%未満では所望の耐熱性向上効果が得られず、一方その含有量が3.5%を越えると靱性が低下するようになることから、その含有量を0.4~3.5%と定めた。なお、望ましくは1~3%の含有がよい。

##### 【0010】 (e) NiおよびMo

これらの成分には、素地に固溶して強度を一段と向上させる作用があるので、必要に応じて含有されるが、その含有量が、それぞれNi: 0.4%未満およびMo: 0.15%未満では所望の強度向上効果が得られず、一方その含有量がNi: 4.5%およびMo: 0.7%を越えると靱性が低下するようになることから、その含有

量をNi: 0.4~4.5%、Mo: 0.15~0.7%と定めた。なお、望ましくはNi: 2~3%、Mo: 0.3~0.5%の含有がよい。

#### 【0011】 B. チップ材の配合組成

##### (a) Co

Co成分は、焼結を可能ならしめると共に、靱性を確保するのに不可欠な成分であるが、その割合が20%未満では前記の作用に所望の効果が得られず、一方その割合が30%を越えると硬さが低下するようになることから、その割合を20~30%と定めた。なお、望ましくは23~25%の割合がよい。

##### 【0012】 (b) Ni

Ni成分には、Co成分との共存において、強度を向上させる作用があるが、その割合が3%未満では所望の強度向上効果が得られず、この場合NiとCoの含量が25%未満では上記のCoおよびNiによる作用に所望の効果が得られず、一方Niの割合が15%を越えると靱性が低下するようになり、しかもこの場合NiとCoの含量が35%を越えると耐摩耗性が低下するようになることから、Niの割合を3~15%、望ましくは5~7%、NiとCoの含量を25~35%望ましくは28~32%と定めた。

##### 【0013】 (c) P

P成分には、焼結性を向上せしめて液相焼結を可能ならしめると共に、タペット本体のSiとの共存作用でチップ材のタペット本体へのぬれ性を向上させる作用があるが、その割合が0.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その割合が1%を越えると脆化現象が現われるようになることから、その割合を0.1~1%と定めた。なお、望ましくは0.3~0.7%の割合がよい。

##### 【0014】 (d) 金属炭化物

金属炭化物には、結合相に固溶し、タペット本体のSiおよびチップ材のPによるぬれ性向上効果と相まって、チップ材のタペット本体への密着性を著しく向上させる作用があるが、その割合が0.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その割合が10%を越えると強度が低下するようになることから、その割合を0.5~10%と定めた。望ましくは4~8%の割合がよい。

##### 【0015】 (e) Fe

Fe成分には、結合相に固溶して、これの硬さを向上させる作用があるので、必要に応じて含有されるが、その割合が0.1%未満では所望の硬さ向上効果が得られず、その割合が3%を越える強度が低下するようになることから、その割合を0.1~3%と定めた。望ましくは0.3~1%の割合がよい。

##### 【0016】

【実施例】 つぎに、この発明のタペット部材を実施例により具体的に説明する。まず、いずれも冷間鍛造加工に

より図1に示される形状および外径：31mm×長さ：51mmの寸法を有し、かつそれぞれ表1に示される成分組成の低合金鋼で構成されたタペット本体A～Pを用意し、またチップ材を形成するために、原料粉末として、いずれも粒度が100メッシュ以下のWC粉末、各種金属炭化物粉末、Co-P合金（P：35%含有）粉末、Fe-P合金（P：25%含有）粉末、Fe粉末、Co粉末、Ni粉末、および黒鉛粉末を用い、これら原料粉末を表2に示される配合組成に配合し、混合した後、5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で直径：31mm $\phi$ ×厚さ：3mmの寸法をもった圧粉体a～qをプレス成形し、これらの圧粉体a～qを、それぞれ表3に示される組合せでタペット本体A～Pのカム当接面側の頂面上に図示の通り載置し、この状態で、真空中、1200～1300℃の範囲内の所定の温度に60分間保持の条件で前記圧粉体を焼結してチップ材とすると共に、これをタペット本体に接合することにより本発明タペット部材1～15および比較タペット部材1～5をそれぞれ製造した。

【0017】なお、比較タペット部材1～5は、タペット本体とチップ材の接合強度に影響を及ぼす成分、すなわちタペット本体のSi並びにチップ材のPおよび金属炭化物のうちのいずれかの含有割合が、この発明の範囲から低い方に外れたものである。

【0018】つぎに、この結果得られた各種のタペット部材について、チップ材のビッカース硬さを測定すると共に、これを6気筒12バルブ、8200cc、210馬力のディーゼルエンジンに組み込み、回転数：3000r.p.m.、運転時間：200時間の高速回転条件で実機試験を行ない、チップ材のカム摺動面における最大摩耗深さを測定すると共に、タペット本体へのチップ材の接合強度を評価する目的で、これら両者の接合面を外周にそって観察し、剥離が原因の割れ発生数を測定した。さらに接合強度を評価する目的で、前記接合面の剪断強度も測定した。これらの測定結果を表3に示した。

【0019】

【表1】

種 別		低 合 金 鋼 の 成 分 組 成 (重量%)						
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe+ 不純物
タ ペ ッ ト 本 体	A	0.15	0.24	0.78	1.91	-	-	残
	B	0.31	0.26	0.76	1.86	-	-	残
	C	0.49	0.23	0.72	2.03	-	-	残
	D	0.32	0.25	0.32	1.83	-	-	残
	E	0.29	0.25	0.77	1.96	-	-	残
	F	0.30	0.23	1.16	2.12	-	-	残
	G	0.31	0.21	0.74	0.43	-	-	残
	H	0.31	0.16	0.77	3.46	-	-	残
	I	0.32	0.34	0.75	2.08	0.42	-	残
	J	0.35	0.29	0.73	1.87	2.31	-	残
	K	0.33	0.26	0.72	1.95	4.43	-	残
	L	0.32	0.31	0.76	2.04	-	0.16	残
	M	0.31	0.30	0.75	2.01	-	0.39	残
	N	0.32	0.28	0.75	1.76	-	0.68	残
	O	0.28	0.19	0.72	2.83	1.64	0.26	残
	P	0.34	0.07 <sup>*</sup>	0.70	2.03	-	-	残

(※印：本発明範囲外)

【表2】

【0020】

種別		圧粉体の配合組成 (重量%)					
		Co	Ni	P	金属炭化物	Fe	WC
チ	a	20	15	0.5	NbC:0.1	-	性
	b	25	7	0.5	VC:0.3	-	性
	c	30	5	0.5	TiC:0.5	-	性
	d	25	3	0.5	Mo <sub>2</sub> C:1	-	性
	e	20	15	0.5	TaC:1	-	性
	f	25	7	0.1	NbC:1, TiC:1	-	性
	g	25	7	1	VC:1, Mo <sub>2</sub> C:1	-	性
	h	25	15	0.5	NbC:2, TaC:2	-	性
	i	25	7	0.5	NbC:1, VC:1, Mo <sub>2</sub> C:1	-	性
	j	25	3	0.5	VC:1, Mo <sub>2</sub> C:1, TaC:1	-	性
ブ	k	25	3	0.5	NbC:2, TiC:2, Mo <sub>2</sub> C:1	-	性
	l	25	5	0.5	NbC:2, TiC:2, TaC:1	0.1	性
	m	25	7	0.5	VC:2, TiC:1, Mo <sub>2</sub> C:2, TaC:1	0.7	性
	n	20	15	0.5	NbC:2, VC:1, TiC:2, Mo <sub>2</sub> C:1	3	性
	o	25	7	0.03 <sup>※</sup>	TiC:2, TaC:2, Mo <sub>2</sub> C:2	-	性
	p	25	7	0.5	VC:0.05 <sup>※</sup>	-	性
	q	25	7	0.5	NbC:0.01, TaC:0.02 <sup>※</sup>	0.5	性

(※印：本発明輪図外)

【表3】

【0021】

種 別		タペット 本体記号	チップ材 記 号	チップ材 硬 さ (HV)	チップ材最大 摩 耗 深 さ ( $\mu\text{m}$ )	接合面割れ 発 生 数 (個)	接 合 面 剪 断 強 度 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )
本 発 明 タ ペ ッ ト 部 材	1	A	a	1071	3.2	0	39.6
	2	B	b	1098	3.2	0	39.9
	3	C	c	1173	2.3	0	38.5
	4	D	d	1038	3.4	0	39.1
	5	E	e	1051	3.4	0	40.0
	6	F	f	1183	2.8	0	36.2
	7	G	g	1074	3.0	0	44.6
	8	H	h	1083	2.9	0	40.7
	9	I	i	1081	2.9	0	41.1
	10	J	j	1109	3.0	0	39.9
	11	K	k	1124	3.0	0	39.1
	12	L	l	1173	2.3	0	40.3
	13	M	m	1211	2.1	0	39.7
	14	N	n	1248	2.0	0	40.8
	15	O	b	1076	3.0	0	39.5
比 較 タ ペ ッ ト 部 材	1	P 案	b	1053	3.4	5	29.6
	2	B	o 案	1125	3.0	7	26.0
	3	E	p 案	1011	3.5	5	27.9
	4	I	q 案	1036	3.4	5	26.6
	5	P 案	o 案	1081	3.0	8	25.2

(※印：本発明範囲外)

## 【0022】

【発明の効果】表1～3に示される結果から、本発明タペット部材1～15は、いずれも高速運転にもかかわらず、チップ材のタペット本体からの剥離現象の発生なく、すぐれた耐摩耗性を示すのに対して、比較タペット部材1～5に見られるように、タペット本体とチップ材の接合に大きな影響を及ぼすタペット本体のSi並びにチップ材のPおよび金属炭化物のうちのいずれかの含有割合がこの発明の範囲から低い方に外れると、これらに強固な接合強度を確保することができないことが明らかである。上述のように、この発明のタペット部材は、こ

れを構成するチップ材がタペット本体のカム当接面側の頂面に著しく強固に接合しているため、内燃機関の高速化および高性能化に十分満足に対応でき、長期に亘ってすぐれた性能を発揮するのである。

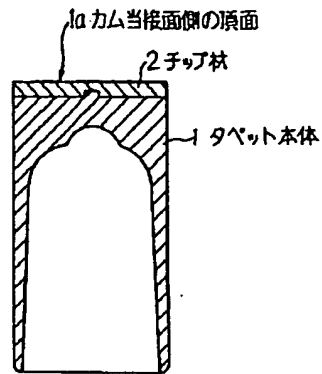
## 【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関のタペット部材を例示する概略縦断面図である。

## 【符号の説明】

- 1 タペット本体、
- 1a タペット本体のカム当接面側の頂面、
- 2 チップ材。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>

C 2 2 C 38/44

F 0 1 L 1/14

// B 2 3 K 103:18

識別記号

F I

C 2 2 C 38/44

F 0 1 L 1/14

B 2 3 K 103:18

B

(56)参考文献 特開 平4-132806 (JP, A)  
特開 平3-294452 (JP, A)  
特開 昭60-63349 (JP, A)  
特開 昭59-9148 (JP, A)  
特開 昭53-80319 (JP, A)  
特開 昭60-39149 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup>, DB名)  
B23K 20/00 - 20/227  
B22F 7/00 - 7/08  
F01L 1/14